

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014682421

WPI Acc No: 2002-503125/*200254*

XRAM Acc No: C02-142950

XRPX Acc No: N02-398158

Carbon nano tube manufacturing method involves applying electron cyclotron resonance plasma having carbon content on substrate maintained at preset temperature so as to form carbon nano tube

Patent Assignee: DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO (DOKU-N); TOKYO GAS CO LTD (TOLG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002069643	A	20020308	JP 2000259692	A	20000829	200254 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000259692 A 20000829

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002069643	A	5	C23C-016/26	

Abstract (Basic): *JP 2002069643* A

NOVELTY - A carbon gas is introduced into a plasma chamber maintained at a specified pressure, and magnetic field is impressed to microwave waveguide in the chamber. The electron cyclotron resonance plasma having carbon content is applied on a substrate maintained at a temperature of 500-850 degreesC so as to form carbon nano tube on the substrate perpendicularly.

USE - For manufacturing carbon nano tubes.

ADVANTAGE - Enables production of a high quality carbon nano tube efficiently, without impressing an electric field.

pp; 5 DwgNo 0/0

Title Terms: CARBON; NANO; TUBE; MANUFACTURE; METHOD; APPLY; ELECTRON; CYCLOTRON; RESONANCE; PLASMA; CARBON; CONTENT; SUBSTRATE; MAINTAIN; PRESET; TEMPERATURE; SO; FORM; CARBON; NANO; TUBE

Derwent Class: E36; L02; M13; Q68; U11; U12; V05; X14

International Patent Class (Main): C23C-016/26

International Patent Class (Additional): B82B-003/00; C01B-031/02; C23C-016/511; H05H-001/46

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E05-U02; E11-N; E31-N03; L02-H04B; M13-E02; M13-E05

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C01J6; U11-C09C; U12-E01B2; V05-F05C3;

V05-F05E5; V05-F08D1; X14-F

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C106 C810 M411 M424 M720 M740 M904 M905 M910 N104 N105 N120 N142
N209 N224 N515 N520 Q464 R01669-K R01669-P R05085-K R05085-P

02 G000 G830 M280 M320 M415 M424 M510 M520 M530 M541 M720 M740 M905
N104 N105 N120 N142 N209 N224 N515 N520 Q464 RA03UZ-K RA03UZ-P 90002

03 M210 M211 M320 M416 M610 M620 M730 M904 M905 M910 R00323-K R00323-S
90002

Ring Index Numbers: ; 90002

Derwent Registry Numbers: 0323-S; 0323-U; 1669-P; 1669-U

Specific Compound Numbers: R01669-K; R01669-P; R05085-K; R05085-P; RA03UZ-K
; RA03UZ-P; R00323-K; R00323-S

Key Word Indexing Terms:

01 2211-0-0-0-CL, PRD 184601-0-0-0-CL, PRD 7382-0-0-0-CL



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-69643

(P2002-69643A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl.⁷
C 23 C 16/26
B 82 B 3/00
C 01 B 31/02
C 23 C 16/511
// H 05 H 1/46

麟別記号

101

F I
C 23 C 16/26
B 82 B 3/00
C 01 B 31/02
C 23 C 16/511
H 05 H 1/46

テマコード(参考)
4 G 0 4 6
4 K 0 3 0
1 0 1 F
C

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2000-259692(P2000-259692)

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関 1-3-1

(74)上記1名の復代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(74)上記1名の代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(72)発明者 星 文之

東京都港区海岸1-5-20 東京瓦斯株式
会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57)【要約】

【課題】 500～850°C程度の低い温度及び10⁻⁴～10⁻¹Paという低い圧力の条件下において、電界を印加することなく高品質のカーボンナノチューブを効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】 10⁻⁴～10⁻¹Paの圧力に保持され、かつマイクロ波が導入され、さらに該マイクロ波に磁場が印加されているプラズマ発生室内に含炭素材料の気体を導入して、該含炭素材料の電子サイクロトロン共鳴プラズマを発生させるとともに、該プラズマを500～850°Cの温度に保持された基板と接触させ、該基板上にカーボンナノチューブを垂直方向に堆積させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Pa の圧力に保持され、かつマイクロ波が導入され、さらに該マイクロ波に磁場が印加されているプラズマ発生室内に含炭素材料の気体を導入して、該含炭素材料の電子サイクロトロン共鳴プラズマを発生させるとともに、該ガスプラズマを $500 \sim 850$ °C の温度に保持された基板と接触させ、該基板上にカーボンナノチューブを垂直方向に堆積させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 該カーボンナノチューブ平均直径が $40 \sim 80$ nm である請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 該基板が、その表面にカーボンナノチューブ堆積助剤を付着させたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 該助剤が遷移金属の超微粒子である請求項3に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 該助剤が、Pd、Fe、Co 及びNi のいずれかの金属の中から選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項3に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 該含炭素材料として炭化水素ガスを用いることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項7】 該炭化水素ガスとしてメタンを用いることを特徴とする請求項6に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カーボンナノチューブを、含炭素材料の ECR (電子サイクロトロン共鳴) プラズマを用いる CVD 法 (化学蒸着法) により製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 カーボンナノチューブは、厚さ数原子層の黒鉛シートが円筒状に閉じた構造を有するチューブ状の炭素である。カーボンナノチューブの合成には、アーク放電、熱分解法、触媒熱CVD法、マイクロ波CVD法等が多く用いられている。カーボンナノチューブを電子放出源として利用する冷陰極の場合には、基板表面上の所定の位置に直接堆積させるために、導電性の接着剤で基板上に接着・固定する方法や、マイクロ波CVD法や触媒熱CVD法により基板上に直接合成する方法が用いられている。アーク放電法により合成したカーボンナノチューブは、不純物の炭素材料も混合しており、精製が必要となる。太さ、方向とともにランダムな場合が多く、配向させることが、困難であり、大面積化も難しい。また合成に非常に高い温度が必要となる。基板表面上の所定の位置に直接堆積させるためには、導電性の接

着剤で基板上に接着・固定するという余分なプロセスが必要とするという問題がある。この問題を解決するため、基板上に方向を制御したカーボンナノチューブを合成する試みが行われている。吾郷らは熱CVDにより (Appl.Phys.Lett., 77, 1, 79)、村上らはマイクロ波CVDにより (特開2000-57934, Appl.Phys.Lett., 76, 13, 1776) 行っている。熱分解法や熱CVD法によるカーボンナノチューブの合成には $800 \sim 1000$ °C 程度の加熱が必要な場合が多く、反応槽の温度勾配などにより、生成物の向きや径等の均一性が低い場合が多い。マイクロ波CVD法を用いて、カーボンナノチューブを配向させることは行われているが、配向のためには一般に電界印加が必要であり、合成圧力が数千Pa以上と高い条件でのみ合成に成功していた。またカーボンナノチューブが付着する面積も実用的な大きさにすることは困難で産業上の利用という観点から実用的ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、 $500 \sim 850$ °C 程度の低い温度及び $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Pa という低い圧力の条件下において、電界を印加することなく高品質のカーボンナノチューブを効率よく製造する方法を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ Pa の圧力に保持され、かつマイクロ波が導入され、さらに該マイクロ波に磁場が印加されているプラズマ発生室内に含炭素材料の気体を導入して、該含炭素材料の電子サイクロトロン共鳴プラズマを発生させるとともに、該プラズマを $500 \sim 850$ °C の温度に保持された基板と接触させ、該基板上にカーボンナノチューブを垂直方向に堆積させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法が提供される。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明によるカーボンナノチューブ (以下、単に、CNT と略記する) の製造方法においては、基板表面に針状のCNT を堆積させてカーボンナノチューブ膜を形成するために、ECR (電子サイクロトロン共鳴) プラズマCVD法を用いる。このECRプラズマCVD法は、従来の熱CVD法やプラズマCVD法と比較して以下の特徴がある。
① 磁場の印加により、プラズマ密度が向上し、より低温下での合成を可能とする。
② 低い圧力下 ($1.5 \sim 2 \times 10^{-1}$ Pa) での合成が可能で、プラズマの制御性、安定性が優れている。

【0006】 本発明においては、CNT を堆積させるために、基板を用いるが、この基板としては、従来公知の各種のものを用いることができる。このような基板としては、耐熱性基板、例えば、石英基板、アルミナ基板、

シリコン基板等を使用することが出来る。本発明においては、前記CNT堆積用基板には、必要に応じ、その表面にCNT堆積助剤を超微粒子状（粒径4nm～50nm）で付着させることが好ましい。この堆積助剤の付着によって、CNTは基板に対して垂直に成長するようになる。このようなCNT堆積助剤としては、従来公知の各種の遷移金属（合金を含む）を用いることができる。その具体例としては、Pd、Fe、Co、Ni等の金属及びその合金等を挙げることができる。基板に対する前記金属の付着方法としては、基板に対してCVD法やスパッタリング法等により付着させる方法の他、基板に対して金属塩や金属有機錯体を含む溶液を塗布した後、金属へ還元する方法等がある。基板上へ付着させる金属の割合は、1cm²当り10⁻⁷～10⁻⁴g、好ましくは10⁻⁶～10⁻⁵g程度である。基板上に前記したCNT堆積助剤を付着させたものや、基板表面を粗面構造や突起構造にしたもののは、それらの粒子や、凸部又は突起部がCNTの成長開始領域となり、この部分にCNTが堆積する。

【0007】本発明の方法は、反応容器内に基板を配置し、該容器内に含炭素材料のECRプラズマを発生させるとともに、該基板を、500～850°C、好ましくは550～600°Cの温度に加熱し、含炭素材料から形成されたECRプラズマを該基板に接触させることにより実施される。この場合の反応時間は10～60分、好ましくは15～30分である。前記ECRプラズマは、含炭素材料の気体を充填した容器内を10⁻⁴～10⁻¹Pa、好ましくは10⁻²～10⁻¹Paの圧力に保持するとともに、マイクロ波を磁場の存在下で該容器内に照射することによって発生させることができる。マイクロ波は、その周波数が2.45GHzで、そのマイクロ波出力は300～1000W程度で十分である。マイクロ波に印加する磁場は、マイクロ波の進行方法に対して、並行に発生させるのが好ましい。磁場の強さは、容器内のプラズマ発生部の中心部において、7mT（テスラ）以上、好ましくは22mT以上である。その上限値は特に制約されないが、通常、50mT程度である。反応部の中心部では、5mT以上、好ましくは20mT以上であり、その上限値は、特に制約されないが、通常、40mT程度である。

【0008】本発明で用いる含炭素材料は、常温において気体状、液体状又は固体状を示すものであることができるが、取扱い性の点から、好ましくは常温において気体状を示すものである。常温において液体状を示すものは、これを加熱気化させることによって気体とすることができます。常温で固体のものは、あらかじめ分解ガス化することによって気体とすることができます。本発明で好ましく用いることのできる含炭素材料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の気体状の炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、軽油等の液

体状の炭化水素を挙げることができる。

【0009】次に本発明を図面を参照して詳述する。図1は本発明の方法の実施の用いるカーボンナノチューブ製造装置の1つの実施例についての概略図を示す。図1において、1は反応部、2はプラズマ発生部、3は絞り板、4は導波管、5は反応用ガス供給管、6は排気管、7は支持板、8は支持棒、10は反応容器を示す。11～13はマグネットコイルを示し、Sは基板を示す。反応容器10は、プラズマ発生部2と反応部1とから構成される。また、そのプラズマ発生部2の下部内壁には、プラズマ発生部2から反応部1へ流入するプラズマガスに絞り作用を与えるように、絞り板3が配設されている。導波管4はマイクロ波発振器に連結され、排気管6は真空ポンプに連結されている。マグネットコイル11～13は、反応部1及びプラズマ発生部2の外周に、その磁場が導波管4を介して容器内に導入されるマイクロ波の進行方向と並行になるように配設されている。

【0010】図1に示した装置を用いてカーボンナノチューブを製造するには、排気管を介して反応容器内の圧力を10⁻⁴～10⁻¹Pa保持するとともに、支持板7に配設されている電気加熱部材（図示されず）により、基板温度を500～850°C保持する。さらに、導波管4を介してマイクロ波を容器内に導入するとともに、マグネットコイル11～13に直流電流を流して磁場を発生させる。この状態において、反応用ガス供給管5を介してメタン等の含炭素材料の気体を反応容器のプラズマ発生部2内に導入する。プラズマ発生部2内に導入された反応用ガスは、ここでプラズマ化され、得られたプラズマ（ECRプラズマ）は、基板Sに衝突し、その基板表面で反応してカーボンナノチューブがその基板表面に堆積する。

【0011】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0012】実施例1

図1に示す装置を用いてカーボンナノチューブの製造を行なった。この場合の主要操作条件を以下に示す。

- (1) 反応部
 - (i) 直径：35cm
 - (ii) 高さ：30cm
- (2) プラズマ発生部2
 - (i) 直径：15cm
 - (ii) 長さ：30cm
 - (iii) 圧力：1.8×10⁻¹Pa
- (3) 基板S
 - (i) 低電気抵抗のn型のSi基板上に真空蒸着によりNi、Pd、CoFe金属を付着させたものを用いた。
 - (ii) 温度：600°C
- (4) マイクロ波

(4) 開2002-69643 (P2002-696JL)

- (i) 周波数: 2.45 GHz
- (ii) 出力: 800W
- (5) マグネットコイル
- (i) 電流: 40 Aの直流
- (ii) 磁場の強さ
- (a) プラズマ発生部2の中心部: 約34 mT以上
- (b) 反応部1の中心部: 22 mT以上
- (6) 反応ガス
- (i) メタンガス (CH_4) 91%とキャリヤーガス (Ar) 9%との混合ガスを使用
- (ii) CH_4 流量: $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{分}$
- (7) プラズマ
- (i) 直径: 15 cm
- (ii) 長さ: 30 cm
- (8) 反応時間: 30分
なお、反応時間としては、基板とプラズマとが連続的に接触する時間を採用した。
- (9) 生成カーボンナノチューブ
- (i) 平均直径: 50~80 nm、平均長さ: 15~20 μm の針状チューブ
- (ii) 性状: 基板に対して垂直に堆積
- (iii) 基板 1 cm^2 当の針状カーボンナノチューブの数で $10^9 \sim 10^{10}$ 本

【0013】

【発明の効果】本発明によれば、850°C以下の低い温度及び $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ Pa}$ という低い圧力条件下で、電界を印加することなく、基板上に垂直に突出した平均直径が 50~80 nm、その平均長さが 0.1~20 μm の高品質の針状カーボンナノチューブを効率よく製造することができる。

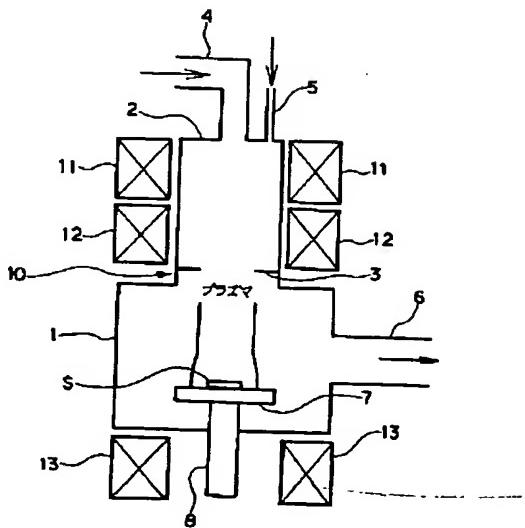
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の実施に際して用いるカーボンナノチューブ製造装置の1つの実施例についての概略図を示す。

【符号の説明】

- 1 反応部
- 2 プラズマ発生部
- 3 絞り板
- 4 マイクロ波導波管
- 5 反応用ガス供給管
- 6 排気管
- 7 基板支持板
- 8 支持棒
- 10 反応容器
- 11~13 マグネットコイル
- S 基板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石倉 威文
東京都港区海岸1-5-20 東京瓦斯株式
会社内

(72)発明者 湯村 守雄
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
院物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 藤原 修三
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
院物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 吉賀 義紀
茨城県つくば市東1丁目1番地 工業技術
院物質工学工業技術研究所内

F ターム(参考) 4G046 CA02 CB01 CB09 CC06 CC08
CC09
4K030 AA09 BA27 BB01 CA01 CA04
DA02 FA02 HA04 JA01 JA09
JA10

